



TITLE:

棒状分子の吸着の理論(講演,基研研究会『膜の物理学』)

AUTHOR(S):

松山, 明彦

---

CITATION:

松山, 明彦. 棒状分子の吸着の理論(講演,基研研究会『膜の物理学』). 物性研究 1997, 68(3): 269-272

ISSUE DATE:

1997-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96071>

RIGHT:

# 棒状分子の吸着の理論

三重大工 松山明彦

## 1 はじめに

高分子が溶液からある表面に吸着するとき、吸着した高分子鎖の形態は、溶媒との相互作用、吸着量、吸着エネルギー、高分子鎖の硬さなどに依存して変化する。ここでは液晶分子や高分子液晶などの硬い棒状分子の吸着現象について注目する。

棒状分子溶液は棒状分子の濃度の増加につれて、等方相からネマチック相への1次相転移を示す。棒状分子がある表面に吸着したときの吸着形態は、表面に対して平行に吸着、垂直に吸着、または傾いて吸着する場合が考えられる。さらに棒状分子の吸着量に依存して、表面が等方相からネマチック相に相転移することが期待できる。ここで考える吸着エネルギーは熱エネルギー ( $k_B T$ ) 程度であるので、温度や濃度の変化に対して棒状分子の吸着形態が可逆的に変化することができる。

これまでのところ、棒状分子が表面に平行に吸着する場合についての吸着等温線について議論してきた [1, 2, 3]。これは、強い引力壁の場合有効であるが、もっと弱い吸着エネルギーや斥力壁の場合は垂直に吸着する棒状分子も重要である。ここでは、棒状分子の配向方向を3つの相互に直角な方向に分布すると仮定し、棒状分子の吸着形態や吸着等温線が、棒状分子の濃度・吸着エネルギー・棒状分子の長さによどのように依存するかを理論的に調べる。また表面とバルクで起こる等方相からネマチック相への相転移現象の競合について調べていく。

## 2 棒状分子の吸着のモデル

ある表面（壁）近傍における長さ  $x$  の棒状分子と溶媒の2成分混合溶液を考えよう。表面は棒状分子に対して引力壁にも斥力壁にもなりうる。棒状分子の吸着形態は壁と棒状分子間の相互作用（吸着エネルギー）や吸着量に依存して、平行に吸着する場合や垂直に吸着する場合がある。ここでは、棒状分子は3つの相互に直角な方向 ( $i = 1, 2, 3$ ) に分布すると仮定する（壁に垂直方向を方向3にする）。さらに表面の第1層がバルク溶液と異なる濃度をもつと仮定し、壁近傍の棒状分子の連続的な濃度変化は考慮にいない。以下では表面の第1層のことを表面相ということにする。この仮定は、柔らかい高分子鎖の吸着理論において用いられた [4]。壁に対して平行に吸着した棒状分子は表面相において  $x$  個の連続した吸着サイトを占め、垂直に吸着した棒状分子は1個のサイトを占める。棒状分子の濃

度や吸着エネルギーに依存して吸着形態がどのように決まるかは、バルクと表面の吸着平衡条件を考えることによって決定される。

まず最初に表面相の自由エネルギーを考えよう。表面相において各方向 1, 2, 3 に分布している棒状分子の数をそれぞれ  $N_1^s, N_2^s, N_3^s$  とする。表面相における棒状分子の数  $N^s$  は、 $N^s = \sum_{i=1}^3 N_i^s$  で与えられる。棒状分子によって占められた表面相の格子数は  $x(N_1^s + N_2^s) + N_3^s$  であり、表面相の全格子点数 ( $N_t^s$ ) は、 $N_t^s = N_0^s + x(N_1^s + N_2^s) + N_3^s$  で与えられる。ここで、 $N_0^s$  は表面相における溶媒の数を示す。表面の面積 ( $A$ ) は、1 格子サイトの面積を  $a^2$  とすると  $A = a^2 N_t^s$  で与えられる。棒状分子の分布を 3 つの方向に制限した DiMarzio[5] の格子理論を基礎として表面相の自由エネルギーは、

$$\beta F_s = N_t^s \left[ \beta \epsilon \sum_{i=1}^3 \phi_i^s + \phi_0^s \ln \phi_0^s + \sum_{i=1}^2 \frac{\phi_i^s}{x} \ln \frac{\phi_i^s}{x} + \phi_3^s \ln \phi_3^s - \sum_{i=1}^2 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{1}{x} \right) \phi_i^s \right] \ln \left[ 1 - \left( 1 - \frac{1}{x} \right) \phi_i^s \right] \right], \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $\beta \equiv 1/k_B T$ ,  $\phi_i^s$  は方向  $i (= 1, 2, 3)$  に分布した棒状分子の表面分率を、 $\phi_0^s$  は溶媒の表面分率 ( $\phi_0^s = 1 - \sum_{i=1}^3 \phi_i^s$ ) を示す。また式 (1) の第 1 項は吸着エネルギーを示し、 $\epsilon$  は格子点あたりの吸着エネルギーである。 $\beta \epsilon > 0 (< 0)$  は正吸着 (負吸着) の場合を示す。第 2、3、4 項は溶媒と棒状分子を 3 つの方向に分配する混合エントロピー項に対応している。最後の項は、表面相における棒状分子の配向秩序化の自由エネルギーである。混合エントロピーの観点からみると、表面に対して垂直に吸着した分子の方が表面の混合エントロピーへの大きな寄与を及ぼすことが解かる。

ここで、表面相における 2 つのオーダーパラメーター  $s$  と  $t$  を

$$s = N_1^s/N^s, t = N_2^s/N^s, 1 - s - t = N_3^s/N^s, \quad (2)$$

と定義する。 $s = t = 1/3$  のときは各方向に棒状分子が同じ数だけ分配された等方相を示す。また方向  $i$  に沿って分布している分子の数分率  $x_i$  は  $s$  と  $t$  を用いて  $x_1 = s, x_2 = 1 - s - t, x_3 = t$  で与えられる。ある熱平衡状態における棒状分子の吸着形態は  $s$  と  $t$  で自由エネルギー (1) を最小にすることによって決まる:

$$1 - s - t = s \left[ \frac{1 - (x-1)s\theta}{1 - (x-1)(1-s-t)\theta} \right]^{x-1}, \quad (3)$$

$$t = \frac{1-s}{1 + \left[ \left[ 1 - (x-1)s\theta \right] \exp(-\beta \epsilon) \right]^{x-1}}. \quad (4)$$

この連立方程式より、棒状分子の表面数分率 ( $\theta = N^s/N_t^s$ ) の関数として 2 つのオーダーパラメーター  $s$  と  $t$  が決まる。また、吸着エネルギーが  $\beta \epsilon \ll 0$  (strong attractive wall) の時、 $t = 0$  となり棒状分子は、表面に対して平行に吸着するのが解かる。また  $\beta \epsilon \gg 0$  (strong repulsive wall) の時、 $s = 0, t = 1$  となり、棒状分子は表面に垂直に吸着することが解かる。

次に溶液 (バルク) の自由エネルギーを考えよう。溶液中の  $N$  個の棒状分子を各  $i (= 1, 2, 3)$  方向に  $N_i$  本分布させる時の自由エネルギーは [5]

$$\beta F = N_t \left[ (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \sum_{i=1}^3 \frac{\phi_i}{x} \ln \frac{\phi_i}{x} - \sum_{i=1}^2 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{1}{x} \right) \phi_i \right] \ln \left[ 1 - \left( 1 - \frac{1}{x} \right) \phi_i \right] \right], \quad (5)$$

で与えられる。ここで、 $\phi_i$ は方向  $i$  に分布している分子の体積分率を示し、溶液中での棒状分子の体積分率は  $\phi = \sum_{i=1}^3 \phi_i$  で与えられる。

ここで、配向方向を方向 3 として、バルク相におけるオーダーパラメーター  $u$  を

$$N_1 = N_2 = (1 - u)N/3, \quad N_3 = (1 + 2u)N/3. \quad (6)$$

と定義する。オーダーパラメーター  $u$  が 0 の時は等方相を、 $u > 0$  のときはネマチック相を示す。式 (6) を用いて、 $i$  方向に配向している分子の体積分率は  $u$  と  $\phi$  を用いて、 $\phi_1 = \phi_2 = (1 - u)\phi/3$ ,  $\phi_3 = (1 + 2u)\phi/3$  で与えられる。ある熱平衡状態における  $u$  の値は、自由エネルギー (5) を  $u$  で最小にすることによって決まる:

$$\frac{1 + 2u}{1 - u} = \left[ \frac{1 - \frac{1}{3}(1 - \frac{1}{x})(1 - u)\phi}{1 - \frac{1}{3}(1 - \frac{1}{x})(1 + 2u)\phi} \right]^{x-1}, \quad (7)$$

この式を解くことによって、バルクのオーダーパラメーター  $u$  が濃度  $\phi$  の関数として決まる。

さらに、自由エネルギー (1) と (5) を用いて表面とバルクにおける棒状分子と溶媒の化学ポテンシャルが与えられる。熱平衡状態における吸着等温線は、表面とバルク相におけるそれぞれの化学ポテンシャルが等しいという条件から決定される [4]。この条件を解くことによって、バルク濃度  $\phi$  を与えたときの吸着量  $\phi_s$  や吸着形態 ( $s$  や  $t$  の値) が決定される。

### 3 計算結果

ここでは、棒状分子の長さ  $x$  が 10 の場合の計算結果について報告する。

図 1 (a)-(c) は方向  $i$  に沿って吸着した棒状分子の数分率  $x_i$  と、バルクのオーダーパラメーター  $u$  のバルク濃度 ( $\phi$ ) 依存性をしめす。吸着エネルギーが変えてある。図 1 (a) の引力壁の場合、希薄溶液では棒状分子は壁に平行に吸着しているのがわかる。ここでは、表面に平行な方向 1 と方向 2 に分布している分子の数は等しい。バルク濃度の増加につれてある臨界濃度 ( $\phi_c$ ) を境に、表面に平行に吸着した棒状分子が表面に平行なある方向 (2) に沿って配向してくるのがわかる。ここでは、バルクは依然として等方相であるが、表面相にはネマチック相が出現する。さらに濃度が増加すると、今度は、バルク相がネマチック相に相転移するのがわかる。吸着エネルギーが減少するにつれて、壁に垂直方向に吸着した分子の数が増加し、臨界濃度  $\phi_c$  の値は高濃度側へ移行していく。(c) の斥力壁 ( $\beta\epsilon = 0.4$ ) の場合、ほとんどの棒状分子は壁に垂直に吸着してくる。

図 2 はバルク濃度 ( $\phi$ ) にたいする吸着量 ( $\phi_s$ ) を示す。吸着エネルギーが変えてある。吸着量は濃度の増加に伴い増加していき、臨界濃度  $\phi_c$  で、吸着等温線が折れ曲がる。臨界濃度  $\phi_c$  以上では、吸着量は急激に増加していくのがわかる。さらにバルク濃度が増加すると、バルクがネマチック相に相転移する濃度で、わずかな脱着がみられる。

このように棒状分子の表面での配向は、バルク濃度によって変化し、また吸着等温線の形に強い影響を与えることがわかる。

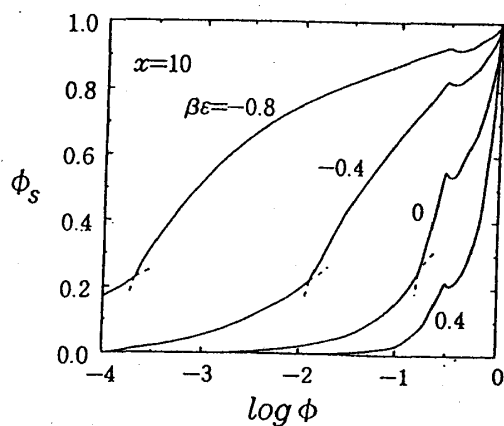
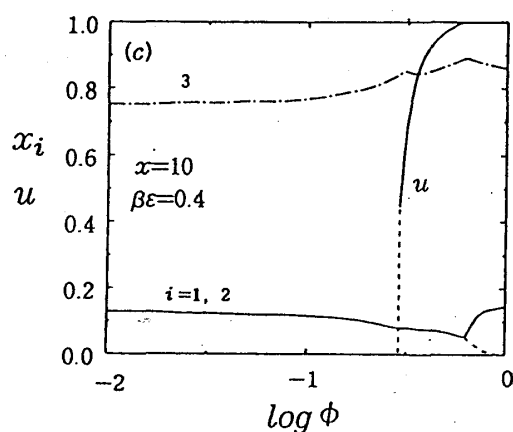
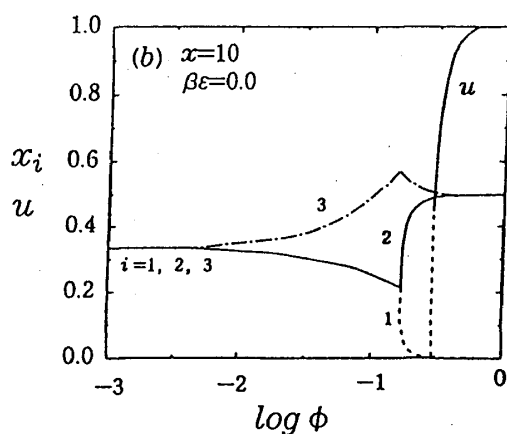
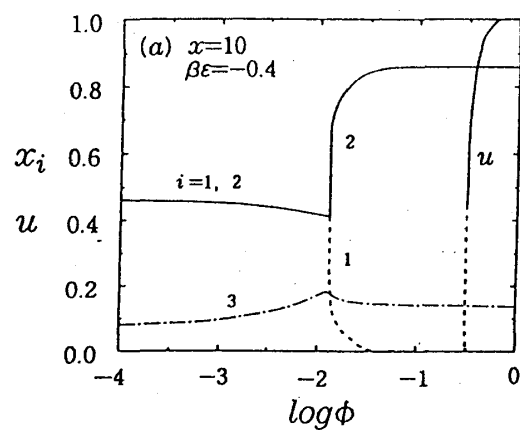


図 1 (a)-(c): 方向  $i$  に沿って吸着した棒状分子の数分率  $x_i$  と、バルクのオーダーパラメーター  $u$  のバルク濃度  $\phi$  依存性。

図 2:  $x = 10$  の場合の吸着等温線。

## 参考文献

- [1] A. Matsuyama and T. Kato, *Macromolecules* **28**, 131(1995).
- [2] A. Matsuyama, K. Umemoto, and T. Kato, *J. Chem. Phys.* **105**, 1594 (1996).
- [3] G. L. Gains, Jr. *J. Phys. Chem.* **73**, 3143 (1969); K. S. Siow and D. Patterson, *J. Phys. Chem.* **77**, 356 (1973).
- [4] E. A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.* **35**, 658 (1961).